

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-209855

(43)公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 2 2 C 38/00	3 0 4	C 2 2 C 38/00	3 0 4
B 2 2 F 3/26		B 2 2 F 3/26	B
3/11		F 0 1 L 3/02	F
F 0 1 L 3/02		B 2 2 F 5/00	1 0 1 Z
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願平10-12298

(22)出願日 平成10年(1998) 1月26日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町 1丁目 5番 1号

(72)発明者 櫻田 徹

東京都港区芝五丁目33番 8号 三菱自動車  
工業株式会社内

(72)発明者 河原 利英

東京都港区芝五丁目33番 8号 三菱自動車  
工業株式会社内

(72)発明者 小林 幹和

東京都港区芝五丁目33番 8号 三菱自動車  
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 富田 和夫 (外 1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高面圧付加条件下ですぐれた耐摩耗性を発揮する F e 基焼結合金製バルブシート

(57)【要約】

【課題】 高面圧付加条件下ですぐれた耐摩耗性を発揮する F e 基焼結合金製バルブシートを提供する。

【解決手段】 バルブシートが、重量%で、C : 0.7 ~ 1.4%、Si : 0.2 ~ 0.9%、Co : 15.1 ~ 26%、Mo : 6.1 ~ 11%、Cr : 2.6 ~ 4.7%、Ni : 0.5 ~ 1.2%、Nb : 0.2 ~ 0.7%を含有し、残りがF eと不可避不純物からなる全体組成、合金鋼の素地に、Co-Mo-Cr系合金からなる耐摩耗性C o基合金硬質粒子が、10 ~ 24面積%の割合で分散分布した組織、および5 ~ 15%の気孔率をもったF e基焼結合金からなり、さらに必要に応じてこれに銅または銅合金、あるいは鉛または鉛合金を溶浸したものからなる。

## 【特許請求の範囲】

C: 0.7~1.4%、  
Co: 15.1~26%、  
Cr: 2.6~4.7%、  
Nb: 0.2~0.7%、

を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる全体組成、

合金鋼の素地に、Co-Mo-Cr系合金からなる耐摩耗性Co基合金硬質粒子が、光学顕微鏡組織写真で観察して、10~24面積%の割合で分散分布した組織、

C: 0.7~1.4%、  
Co: 15.1~26%、  
Cr: 2.6~4.7%、  
Nb: 0.2~0.7%、

を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる全体組成、

合金鋼の素地に、Co-Mo-Cr系合金からなる耐摩耗性Co基合金硬質粒子が、光学顕微鏡組織写真で観察して、10~24面積%の割合で分散分布した組織、および5~15%の気孔率、を有するFe基焼結合金で構成し、かつ、銅または銅合金、あるいは鉛または鉛合金を溶浸したことを特徴とする耐摩耗性のすぐれたFe基焼結合金製バルブシート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ディーゼルエンジンやガソリンエンジンなどの内燃機関の構造部材であるバルブシートにかかり、特に高面圧付加条件下ですぐれた耐摩耗性を発揮するFe基焼結合金製バルブシートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ディーゼルエンジンやガソリンエンジンなどの内燃機関のバルブシートとしては、例えば特開昭55-164063号公報や特開昭58-178073号公報などに記載されるように、素地に硬質粒子

C: 0.7~1.4%、  
Co: 15.1~26%、  
Cr: 2.6~4.7%、  
Nb: 0.2~0.7%、

を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる全体組成、合金鋼の素地に、Co-Mo-Cr系合金からなるCo基合金硬質粒子が、光学顕微鏡組織写真で観察して、含量で10~24面積%の割合で分散分布した組織、および5~15%の気孔率、を有するFe基焼結合金で構成すると、この結果のFe基焼結合金製バルブシートにおいては、特に上記硬質粒子が高面圧付加条件下での摩耗進行を著しく抑制するように作用することか

C: 0.7~1.4%、  
Co: 15.1~26%、  
Cr: 2.6~4.7%、

## 【請求項1】 重量%で、

Si: 0.2~0.9%、  
Mo: 6.1~11%、  
Ni: 0.5~1.2%、

および5~15%の気孔率、を有するFe基焼結合金で構成したことを特徴とする耐摩耗性のすぐれたFe基焼結合金製バルブシート。

## 【請求項2】 重量%で、

Si: 0.2~0.9%、  
Mo: 6.1~11%、  
Ni: 0.5~1.2%、

が分散分布した組織を有するFe基焼結合金で構成されたものが多く提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、近年の内燃機関の高出力化および大型化はめざましく、これに伴ない、燃焼ガスのガス抜けを防止する目的でバルブスプリングのバネ定数は高くなる傾向にあり、このためバルブシートのバルブ当接面にかかる着座荷重はより一段と大きくなり、このようにバルブシートは高面圧付加条件下での稼働を余儀なくされるが、上記の従来Fe基焼結合金製バルブシートはじめ、その他多くのバルブシートを高面圧付加条件下で用いた場合、摩耗進行が急激に促進されるようになり、比較的短時間で使用寿命に至るのが現状である。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、上述のような観点から、特に高面圧付加条件下での実用に際しても、すぐれた耐摩耗性を発揮するバルブシートを開発すべく研究を行なった結果、バルブシートを、重量%で（以下、組成に関する%は重量を示す）、

Si: 0.2~0.9%、  
Mo: 6.1~11%、  
Ni: 0.5~1.2%、

ら、大型および高出力の内燃機関に適用してもすぐれた耐摩耗性を発揮し、さらにこれに銅または銅合金を溶浸させると熱伝導性および強度が向上し、鉛または鉛合金を溶浸させると潤滑性、制振性、および被削性が向上するようになるという研究結果を得たのである。

【0005】この発明は、上記の研究結果にもとづいてなされたものであって、

Si: 0.2~0.9%、  
Mo: 6.1~11%、  
Ni: 0.5~1.2%、

Nb: 0.2~0.7%,

を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる全体組成、合金鋼の素地中に、Co-Mo-Cr系合金からなる耐摩耗性Co基合金硬質粒子が、光学顕微鏡組織写真で観察して、10~24面積%の割合で分散分布した組織、および5~15%の気孔率、を有するFe基焼結合金で構成し、さらに必要に応じてこれに銅または銅合

C: 0.8~2.1%,

Cr: 1.2~3.6%,

Co: 4.3~13%,

を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成を有する合金鋼粉末、また、硬質粒子形成用合金粉末として、Mo: 2.0~3.5%, Cr: 5~10%, Si: 1~4%、を含有し、残りがCoと不可避不純物からなる組成を有するCo-Mo-Cr系合金からなるCo基合金粉末、を原料粉末として用い、これら原料粉末を所定の割合に配合し、以下通常の条件で、混合し、所定の形状にプレス成形し、焼結し、さらに必要に応じて銅または銅合金、あるいは鉛または鉛合金を溶浸することによって製造される。また、上記の素地形成用原料粉末については、上記合金鋼粉末に代って、要素粉末、あるいは要素粉末と合金粉末を用い、これらを上記合金鋼粉末と同じ組成をもつように配合したものを原料粉末として用いてもよい。

【0007】つぎに、この発明のバルブシートにおいて、これを構成するFe基焼結合金の全体組成、硬質粒子の割合、および気孔率を上記の通りに限定した理由を説明する。

#### (A) 成分組成

##### (a) C

C成分には、素地に固溶して、これを強化するほか、素地に分散する炭化物を形成して素地の耐摩耗性を向上させ、さらに硬質粒子にも含有して、これ自体の耐摩耗性を向上させる作用があるが、その含有量が0.7%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その含有量が1.4%を越えると、相手攻撃性が急激に増大することから、その含有量を0.7~1.4%、望ましくは1.0~1.3%と定めた。

##### 【0008】(b) Si

Si成分には、素地に固溶して、これの硬さを高め、もって耐摩耗性を向上させる作用があるが、その含有量が0.2%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その含有量が0.9%を越えると強度が低下することから、その含有量を0.2~0.9%、望ましくは0.4~0.7%と定めた。

##### 【0009】(c) Mo

Mo成分には、素地に固溶すると共に、素地に分散する炭化物を形成して、素地の強度および耐摩耗性を向上させる作用があるほか、CoおよびCrと共に硬質粒子を形成して高面圧付加条件下での実用に際して、耐摩耗性

金、あるいは鉛または鉛合金を溶浸してなる、高面圧付加条件下ですぐれた耐摩耗性を発揮するFe基焼結合金製バルブシートに特徴を有するものである。

【0006】なお、この発明のバルブシートは、素地形成用合金粉末として、

Ni: 0.6~1.7%,

Nb: 0.3~0.9%,

Mo: 1.4~4.2%,

を向上させる作用があるが、その含有量が6.1%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その含有量が11%を越えると相手攻撃性が増大することから、その含有量を6.1~11%、望ましくは6.5~10%と定めた。

##### 【0010】(d) Co

Co成分には、素地を固溶強化するほか、MoおよびCrと共に硬質粒子として高面圧付加条件下での耐摩耗性向上に寄与する作用があるが、その含有量が15.1%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その含有量が26%を越えると、バルブシート自体の耐摩耗性が低下することから、その含有量を15.1~26%、望ましくは16~24%と定めた。

##### 【0011】(e) Cr

Cr成分には、素地に固溶すると共に、素地に分散する炭化物および金属間化合物を形成して、素地の強度および耐摩耗性を向上させる作用があるほか、CoおよびMoと共に硬質粒子を形成して高面圧付加条件下での実用に際して、耐摩耗性を向上させる作用があるが、その含有量が2.6%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その含有量が4.7%を越えると焼結性が低下し、バルブシートに所望の強度を確保することができなくなることから、その含有量を2.6~4.7%、望ましくは3~4.3%と定めた。

##### 【0012】(f) Ni

Ni成分には、素地および硬質粒子に固溶して、これを強化する作用があるが、その含有量が0.5%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その含有量が1.2%を越えると耐摩耗性が低下することから、その含有量を0.5~1.2%、望ましくは0.7~1%と定めた。

##### 【0013】(h) Nb

Nb成分には、素地に固溶して、これの耐熱性を向上させ、高温耐摩耗性の向上に寄与する作用があるが、その含有量が0.2%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その含有量が0.7%を越えると相手攻撃性が増すこととなることから、その含有量を0.2~0.7%、望ましくは0.5~0.6%と定めた。

##### 【0014】(B) 硬質粒子の割合

硬質粒子の割合が10面積%未満では所望の耐摩耗性を

確保することができず、一方その割合が24面積%を越えると相手攻撃性が急激に増大するばかりでなく、強度も低下するようになることから、その全体割合を10～24面積%、望ましくは14～22面積%と定めた。

#### 【0015】(C) 気孔率

5%未満の気孔率では保油効果による潤滑性向上効果が期待できないばかりでなく、銅および銅合金や鉛および鉛合金の溶浸が不均一になって、これら溶浸による効果を十分に発揮させることができず、一方気孔率が15%を越えると強度および耐摩耗性の低下が避けられないことから、気孔率を5～15%、望ましくは7～13%と定めた。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】つぎに、この発明のバルブシートを実施例により具体的に説明する。まず、原料粉末として、それぞれ表1、2に示される平均粒径および成分組成をもった素地形成用合金粉末M-1～M-15、および硬質粒子形成用合金粉末H-1～H-6を用意し、これら原料粉末を表3に示される組合せで所定の割合に配合し、ステアリン酸亜鉛：1%を加えてミキサーにて30分間混合し、この混合粉末を5～7ton/cm<sup>2</sup>の範囲内の所定の圧力で圧粉体にプレス成形し、この圧粉体を500℃に30分間保持して脱脂し、アンモニア分解ガス雰囲気中、1170～1250℃の範囲内の所定温度に1時間保持の条件で焼結した後、-100～-150℃の範囲内の所定温度に30分間保持し、ついで600～700℃の範囲内の所定温度に1時間保持の条件で焼戻し処理を施すことにより、表4、5に示される全体組成を有し、かつ表6に示される硬質粒子の割合(100倍の光学顕微鏡組織写真にもとづいて画像解析装置にて測定)および気孔率を有するFe基焼結合金で構成され、外径：42mm×最小内径：34.5mm×厚さ：6.5mmの寸法をもった本発明バルブシート1～15および比較バルブシート1、2をそれぞれ製造した。なお、上

記比較バルブシート1、2は、いずれも硬質粒子の割合がこの発明の範囲から外れ、これによって全体組成もこの発明の組成範囲から外れるようになったものである。

【0017】さらに、上記本発明バルブシート1～15および比較バルブシート1、2を本体とし、これのそれぞれの上面に、純銅、Cu-3%Co合金(以下、Cu合金1という)またはCu-3%Fe-2%Mn-2%Zn合金(以下、Cu合金2という)の溶浸材を表6に示される組合せで載置し、この状態でメタン変成ガス雰囲気中、温度：1100℃に15分間保持の条件で銅または銅合金の溶浸処理を施すことにより本発明銅溶浸バルブシート1～15および比較銅溶浸バルブシート1、2をそれぞれ製造した。また、同じく上記本発明バルブシート1～15および比較バルブシート1、2を本体とし、これに表7に示される組合せで、純鉛、Pb-4%Sb合金(以下、合金aという)、またはPb-5%Sn合金(以下、合金bという)の溶浸材の加熱浴中に、窒素雰囲気中、浴表面に8kg/cm<sup>2</sup>の圧力を付加した状態で1時間浸漬の条件で鉛または鉛合金の溶浸処理を施すことにより本発明鉛溶浸バルブシート1～15および比較鉛溶浸バルブシート1、2をそれぞれ製造した。

【0018】つぎに、この結果得られた各種のバルブシートについて、バルブシート台上摩耗試験機を用い、バルブの材質：ステライト-1

バルブの着座回数：2400回/min、

雰囲気：軽油燃焼ガス、

バルブシートの加熱温度(水冷)：300～400℃、

着座荷重：60kg、

運転時間：連続8時間、

の条件で高面圧付加摩耗試験を行ない、バルブシートの最大摩耗深さと相手材であるバルブの最大摩耗深さを測定した。これらの測定結果を表6～8に示した。

#### 【0019】

【表1】

種 別	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	成 分 組 成 (重量%)							
		C	Ni	Cr	Nb	Co	Mo	Fe+不純物	
素 地 形 成 用 合 金 粉 末	M-1	105	1.22	1.32	2.41	0.74	8.15	2.98	残
	M-2	96	1.45	0.88	1.97	0.50	6.37	1.77	残
	M-3	87	0.88	1.16	2.28	0.40	9.88	3.53	残
	M-4	92	1.15	0.93	1.65	0.61	10.27	2.32	残
	M-5	75	1.36	1.40	2.36	0.59	8.72	2.54	残
	M-6	107	1.05	0.71	2.04	0.42	9.69	1.61	残
	M-7	80	1.03	1.23	3.25	0.48	7.58	3.19	残
	M-8	102	1.10	0.98	1.73	0.65	8.75	2.72	残
	M-9	98	1.25	1.57	2.92	0.35	11.23	1.85	残
	M-10	85	1.01	1.05	2.19	0.48	5.31	3.26	残
	M-11	88	1.72	1.38	2.27	0.83	7.91	2.58	残
	M-12	100	1.07	0.82	1.61	0.56	10.48	1.72	残
	M-13	78	1.34	1.12	2.22	0.43	8.25	2.15	残
	M-14	90	1.48	1.08	1.84	0.72	12.30	3.08	残
	M-15	95	1.20	0.79	2.58	0.67	7.22	2.99	残

【0020】

【表2】

種 別		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	成 分 組 成 (重量%)			
			M o	C r	S i	C o + 不純物
硬質粒子形成用合金粉末	H - 1	77	20.6	8.5	2.5	残
	H - 2	90	34.8	8.2	2.8	残
	H - 3	68	28.0	7.7	3.7	残
	H - 4	75	28.5	6.4	1.2	残
	H - 5	80	27.1	5.1	2.4	残
	H - 6	102	30.0	9.9	2.7	残

【0021】

【表3】

種 別		組 合 せ	
		素地形成用合金粉末	硬質粒子形成用合金粉末
本発明 バルブシート	1	M-1	H-1
	2	M-2	H-2
	3	M-3	H-3
	4	M-4	H-4
	5	M-5	H-5
	6	M-6	H-1
	7	M-7	H-6
	8	M-8	H-2
	9	M-9	H-3
	10	M-10	H-4
	11	M-11	H-5
	12	M-12	H-6
	13	M-13	H-1
	14	M-14	H-2
	15	M-15	H-3
比較 バルブシート	1	M-3	H-1
	2	M-8	H-2

【0022】

【表4】

種 別		全 体 組 成 (重量%)							
		C	Si	Co	Mo	Cr	Ni	Nb	Fe+不純物
本発明 バルブシート	1	0.98	0.50	20.20	6.50	3.63	1.06	0.59	残
	2	1.19	0.50	15.30	7.72	3.09	0.72	0.41	残
	3	0.83	0.59	18.00	7.45	3.65	0.97	0.34	残
	4	0.90	0.26	22.07	8.02	2.70	0.73	0.48	残
	5	1.03	0.58	22.32	8.43	3.02	1.06	0.45	残
	6	0.85	0.48	20.84	6.33	3.27	0.58	0.34	残
	7	0.85	0.46	15.90	7.75	3.88	1.02	0.65	残
	8	0.87	0.59	18.29	9.46	3.09	0.77	0.51	残
	9	0.96	0.85	24.20	7.86	4.02	1.12	0.27	残

【0023】

【表5】

種 別		全 体 組 成 (重量%)							
		C	Si	Co	Mo	Cr	Ni	Nb	Fe+不純物
本発明 バルブシート	10	0.81	0.24	18.01	8.31	3.03	0.84	0.38	残
	11	1.25	0.43	18.26	6.99	3.13	1.13	0.68	残
	12	0.90	0.43	17.99	6.24	2.94	0.69	0.47	残
	13	1.05	0.55	21.48	6.21	3.60	0.87	0.34	残
	14	1.12	0.67	21.22	10.69	3.37	0.82	0.55	残
	15	0.97	0.70	17.36	7.74	3.55	0.64	0.54	残
比較 バルブ	1	0.89	0.25	※ 14.10	5.24	3.44	1.04	0.36	残
	2	0.79	0.78	25.48	※ 12.20	3.54	0.71	0.47	残

(表中、※は本発明範囲外)

【0024】

【表6】

種 別		硬質粒子 割合 (面積%)	気孔率 (%)	最大摩耗 深さ ( $\mu\text{m}$ )	バルブの最大 摩耗深さ ( $\mu\text{m}$ )
本 発 明 バ ル ブ シ ー ト	1	20.1	8.2	13	15
	2	17.9	13.4	12	8
	3	12.1	7.3	35	6
	4	22.0	11.4	10	10
	5	23.8	10.9	14	22
	6	18.8	8.5	12	7
	7	17.1	6.5	26	8
	8	21.0	12.5	8	7
	9	23.0	9.6	17	20
	10	19.9	7.8	11	12
	11	18.0	11.8	18	6
	12	13.5	13.0	28	5
	13	22.0	10.2	15	13
	14	23.9	14.2	9	6
	15	19.0	9.8	15	9
比較 バルブ	1	※ 8.1	7.6	115	25
	2	※ 28.3	9.3	48	78

(※印：本発明範囲外)

【0025】

【表7】

種 別	本 体 記 号		銅または銅合金 溶浸材	最大摩耗深さ ( $\mu\text{m}$ )	バルブの最大摩耗深さ ( $\mu\text{m}$ )
本発明銅溶浸バルブシート	1	本発明バルブシート	1 純 銅	12	13
	2		2 純 銅	10	8
	3		3 純 銅	23	7
	4		4 純 銅	8	7
	5		5 純 銅	10	18
	6		6 純 銅	9	7
	7		7 Cu合金1	20	6
	8		8 Cu合金2	5	6
	9		9 Cu合金1	15	16
	10		10 Cu合金2	7	8
	11		11 Cu合金1	15	7
	12		12 Cu合金2	23	5
	13		13 純 銅	12	10
	14		14 純 銅	7	4
	15		15 純 銅	13	9
比較銅溶浸バルブシート	1	比較バルブシート	1 純 銅	105	23
	2		2 Cu合金2	45	76

【0026】

【表8】

種 別	本 体 記 号	船または鋳合金 溶浸材	最大摩耗深さ ( $\mu\text{m}$ )	バルブの最大摩耗深さ ( $\mu\text{m}$ )
本発明鉛溶浸バルブシート	1	1 合 金 a	13	12
	2	2 合 金 b	8	6
	3	3 合 金 a	17	6
	4	4 合 金 a	7	4
	5	5 合 金 b	10	15
	6	6 合 金 b	7	6
	7	7 合 金 a	18	5
	8	8 純 鉛	5	4
	9	9 純 鉛	10	12
	10	10 純 鉛	6	8
	11	11 純 鉛	12	5
	12	12 純 鉛	16	5
	13	13 純 鉛	8	7
	14	14 純 鉛	5	3
	15	15 純 鉛	9	7
比較鉛溶浸バルブシート	1	1 合 金 a	98	20
	2	2 純 鉛	42	71

## 【0027】

【発明の効果】表6～8に示される結果から、本発明バルブシート1～15、本発明銅溶浸バルブシート1～15、および本発明鉛溶浸バルブシート1～15は、いずれも低い相手攻撃性で、かつ高面圧付加条件下ですぐれた耐摩耗性を示すのに対して、比較バルブシート1、2、比較銅溶浸バルブシート1、2、および比較鉛溶浸バルブシート1、2に見られるように、これを構成するFe基焼結合金の硬質粒子の割合がこの発明の範囲から

外れると、耐摩耗性が低下したり、相手攻撃性が増したりすることが明らかである。上述のように、この発明のFe基焼結合金製バルブシートは、合金銅の素地中に分散分布するCo-Mo-Cr系合金からなる硬質粒子によって、特に高面圧付加条件下での実用の際して、すぐれた耐摩耗性を発揮するものであり、したがって内燃機関の大型化および高出力化に十分満足に対応することができるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 坂井 正昭  
新潟県新潟市小金町3-1 三菱マテリアル株式会社新潟製作所内

(72)発明者 花田 久仁夫  
東京都千代田区丸の内1-5-1 三菱マテリアル株式会社加工事業本部内